

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



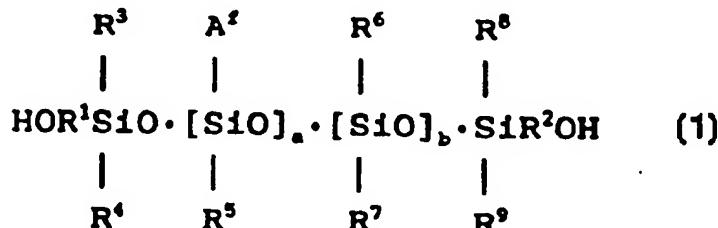
(51) 国際特許分類6 C08G 77/16, 77/24, 77/46		A1	(11) 国際公開番号 WO98/03574
			(43) 国際公開日 1998年1月29日(29.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02449			
(22) 国際出願日 1997年7月15日(15.07.97)			
(30) 優先権データ 特願平8/207776 1996年7月18日(18.07.96)	JP		
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP) オーエスアイ スペシャルティーズ、インコーポレーテッド (OSI SPECIALTIES, INC.)(US/US) 06831 コネチカット州、グリーンウィッチ、ワン アメリカン レーン Connecticut, (US)		ルックル ロバート イー、ジュニア (RUCKLE, Robert E. JR.)(US/US) 10507, ニューヨーク州、ブリュースター、ブリュースター ウッズ 22 New York, (US) マーフィー ジェラルド ジェイ(MURPHY, Gerald J.)(US/US) 12533, ニューヨーク州、ホープウェル ジャンクション、 モッキングバード コート 8 New York, (US)	
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 古川 豊(FURUKAWA, Yutaka)(JP/JP) 〒241 神奈川県横浜市旭区希望ヶ丘73-7 Kanagawa, (JP) 小寺真美(KOTERA, Mami)(JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区菅田町138 セジュール赤坂102 Kanagawa, (JP) 熊井清作(KUMAI, Seisaku)(JP/JP) 〒251 神奈川県藤沢市白旗1-10-21 Kanagawa, (JP)		(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)	
		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: FLUORINATED ORGANOSILICON COMPOUNDS AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称 含フッ素有機ケイ素化合物およびその製造方法

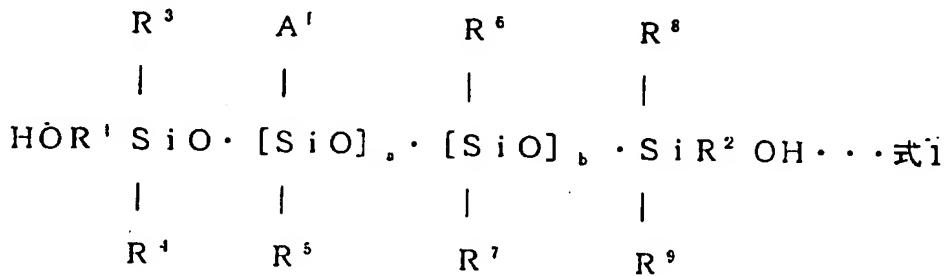
(57) Abstract

Fluorinated organosilicon compounds of general formula (1), useful as water- and oil-repellent and other various industrial materials required to exhibit stain resistance, mold release properties or various other performances, or as raw materials thereof. In the general formula (1),  $A^1$  is a specific organic group having a polyfluorohydrocarbon group;  $R^1$  and  $R^2$  are each independently a divalent organic group;  $R^3$  to  $R^9$  are each independently a monovalent organic group;  $a$  is an integer of 1 or above; and  $b$  is an integer of 0 or above.



(57) 要約

撥水・撥油剤、防汚性、離型性等の性能を要求される種々の工業用素材およびそれらの原料として有用な下式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物。ただし、A'は特定のポリフルオロ炭化水素基含有有機基；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に2価の有機基；R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基；aは1以上の整数、bは0以上の整数。



参考情報

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	HU	ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	JL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコスロバキア	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンショタイン	SD	スードン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

## 明細書

### 含フッ素有機ケイ素化合物およびその製造方法

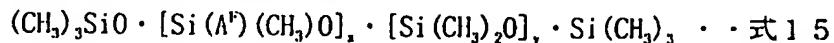
#### 技術分野

本発明は、新規な含フッ素有機ケイ素化合物およびその製造方法に関する。更に詳しくは、分子の両端末に、特定の結合基を介してS；基と結合してなる水酸基を有する含フッ素有機ケイ素化合物、およびその製造方法に関する。本発明の化合物は、撥水・撥油性、防汚性、離型性等の性能を要求される種々の工業用素材およびそれらの原料として有用である。

#### 背景技術

含フッ素有機ケイ素化合物は、その潤滑性、撥水・撥油性、耐油・耐薬品性等の性質により種々の産業分野への応用展開が図られており、例えば樹脂等に添加して樹脂に上記各性質を付与せしめることなどが行われている。

このような含フッ素有機ケイ素化合物の例として、下式15で表される含フッ素シリコーンオイル等が挙げられる。



(式15中、xは1以上の整数、yは0以上の整数であり、A<sup>F</sup>はR<sup>F</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(R<sup>F</sup>はパーフルオロアルキル基)である。)

また、含フッ素有機ケイ素化合物中に官能基を含有させた化合物として、特開平8-109260号公報には、分子の少なくとも一方の末端のケイ素原子に直接結合した水酸基を有する含フッ素有機ケイ素化合物が示されている。

上記式15で表される含フッ素有機ケイ素化合物は、上記各性質の付与を目的として樹脂等に添加しても、時間の経過と共に含フッ素有機ケイ素化合物が樹脂表面に滲み出し、長期間にわたって含フッ素有機ケイ素化合物の性質を付与することができないという問題点があった。

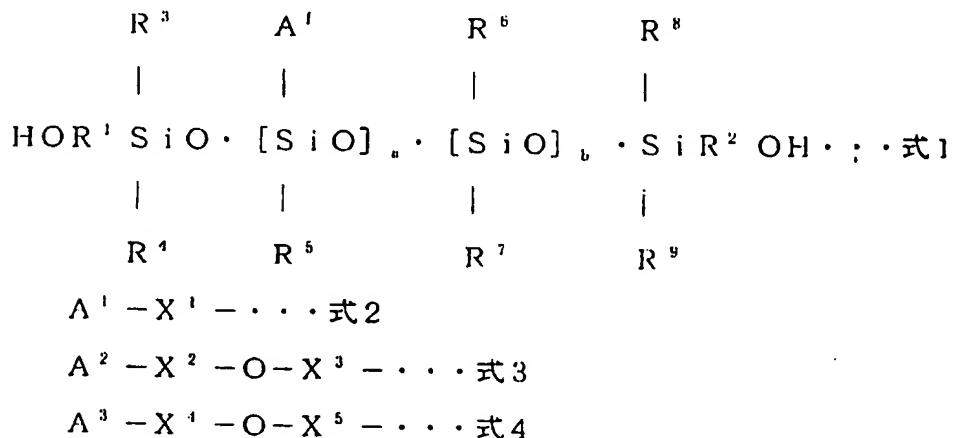
一方、特開平8-109260号公報に記載の含フッ素有機ケイ素化合物は、ケイ素原子に直接結合する水酸基が空気中の水酸基等と反応して加水分解を受ける欠点がある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記従来の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下

式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物が上記問題点を解決し得るということを見出した。下式1で表される化合物は、分子の両末端に特定の結合基を介してSi基と結合してなる水酸基を有するので、樹脂等に添加された場合、水酸基が樹脂と相互作用をもち、さらには樹脂が水酸基と反応する官能基を有していれば両者が反応するため、長期間にわたり樹脂中に留まることができ、含フッ素有機ケイ素化合物のもつ性質を長期間にわたって付与し続けることができる。また、含フッ素有機ケイ素化合物中の水酸基は特定の結合基を介してSi基に結合していることにより、水酸基が加水分解を受けるおそれがなく、化合物の安定性が高い利点がある。

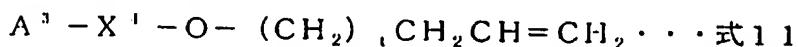
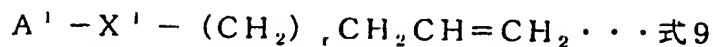
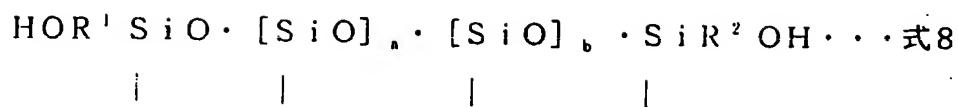
すなわち本発明によれば、下式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物が提供される。



{式1中、A<sup>1</sup>は式2、3および4で表される1価のポリフルオロ炭化水素基含有有機基の中から選ばれる1種以上であり〔ただし、式2～4中、A<sup>1</sup>は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；A<sup>2</sup>はエーテル性の酸素原子を含む1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；A<sup>3</sup>は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表す。〕；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に2価の有機基を表し；R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を表し；aは1以上の整数であり、bは0以上の整数である。}

また本発明によれば、下式8で表されるH-Si基含有有機ケイ素化合物に、下式9、10および11で表される含フッ素不飽和化合物の中から選ばれる1種以上を付加することからなる、含フッ素有機ケイ素化合物の製造方法が提供され

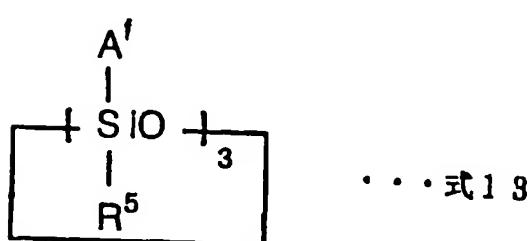
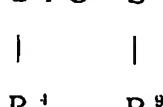
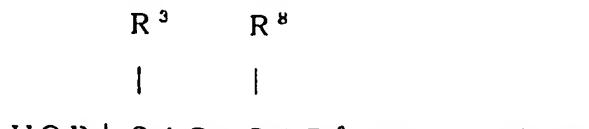
る。

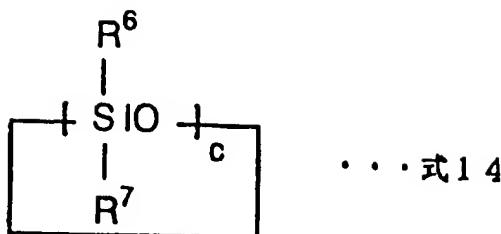


(式8中、R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>、a、およびbは式1における定義と同じであり；r、s、tはそれぞれ独立に0～7の整数を示す。)

(式9～11中、A<sup>1</sup>～A<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>4</sup>は、式2～式4における定義と同じである。)

さらにまた、本発明によれば、下式12で表される化合物の存在下に、下式13で表される含フッ素環状体を、必要に応じて下式14で表される炭化水素系環状体とともに、開環重合することからなる、式1で表される含フッ素有機ケイ素有機化合物の製造方法が提供される。



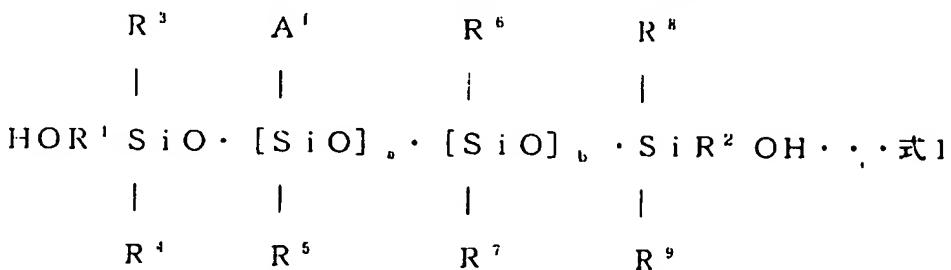


(式12～14中、A' およびR<sup>3</sup>～R<sup>9</sup> は式1における定義と同じであり；c は3以上の整数である。)

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の含フッ素有機ケイ素化合物およびその製造方法について詳述する。

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、下記式1で表される。

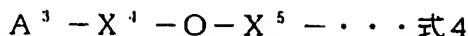
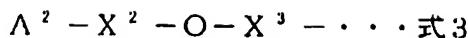


上記式1において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に2価の有機基を表し、R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup> はそれぞれ独立に1価の有機基を表す。ここで、「有機基」は炭素を含む基であり、炭化水素基が好ましい。本明細書における「炭化水素基」は、特に記載しない限り炭素原子と水素原子からなる基をいう。炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基のいずれでも用いられるが、脂肪族炭化水素基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。

R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup> は1価の炭化水素基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は2価の炭化水素基が好ましく、特にアルキレン基が好ましい。これらアルキル基、アルキレン基の炭素原子数は1～10程度が好ましく、特に1～4が好ましい。アルキル基、アルキレン基は、いずれも直鎖の構造が好ましい。

上記式1において、A' は下式2、3 および4 で表されるポリフルオロ炭化水素基含有有機基の中から選ばれる1種以上を表し、1種が好ましい。





式2～4中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^3$ は、それぞれ独立に1価のポリフルオロ炭化水素基を表し、 $\text{A}^2$ はエーテル性の酸素原子を含む1価のポリフルオロ炭化水素基を表す。

「ポリフルオロ炭化水素基」とは、炭化水素基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいい、ポリフルオロアルキル基が好ましい。また「エーテル性の酸素原子を含むポリフルオロ炭化水素基」とは、上記ポリフルオロ炭化水素基の炭素-炭素結合の間にエーテル性の酸素原子が挿入された基をいい、ポリフルオロオキシアルキレン部分を含む基が好ましい。

ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子の数は、(ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子数) / (ポリフルオロ炭化水素基に対応する同一炭素原子数の炭化水素基中の水素原子数) × 100 (%) で表現した場合に 60% 以上であるのが好ましく、特には 80% 以上が好ましく、さらには実質的に 100% である場合、すなわち炭化水素基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換された基(「パーフルオロ炭化水素基」)であるのが好ましい。

これらポリフルオロ炭化水素基は、直鎖、分岐のいずれの構造であってもよいが、特には直鎖の構造が好ましい。分岐の構造である場合には、分岐部分の炭素原子数 1～3 程度の短鎖であるのが好ましく、それぞれ  $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  の末端部分に存在している構造が好ましい。

$\text{A}^1$ 、 $\text{A}^3$  は、ポリフルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基が好ましい。具体例としては、以下に示す例が挙げられる。なお、以下の具体例中には、それぞれの構造異性の基に相当する基も含まれる。

$\text{C}_4\text{F}_9$  - (ただし、 $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_3$  -、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}\text{CF}_2$  -、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$  -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$  - 等の構造異性の基を含む)、

$\text{C}_5\text{F}_{11}$  - (ただし、 $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_4$  -、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2$  -、 $(\text{CF}_3)_3\text{CCF}_2$  -、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)$  - 等の構造異性の基を含む)、

$\text{C}_6\text{F}_{13}$  - (ただし、 $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$  - 等の構造異性の基を含む)、

$C_8 F_{17}-$ 、

$C_{10} F_{21}-$ 、

$C_{12} F_{25}-$ 、

$C_{14} F_{29}-$ 、

$C_{16} F_{33}-$ 、

$C_{18} F_{37}-$ 、

$C_{20} F_{41}-$ 、

$(CF_3)_2 CF (CF_2)_s-$  (sは0または1以上の整数)、

$HC_1 F_{2t}-$  (tは0または1以上の整数)

$A^2$  としては、ポリフルオロオキシアルキレン部分を含む基が好ましく、特にパーフルオロオキシアルキレン部分を含む基が好ましい。さらに $A^2$  としては、パーフルオロオキシアルキレン部分を含み、かつ、末端がパーフルオロアルキル基である基が好ましい。該パーフルオロオキシアルキレンとしては、パーフルオロオキシメチレン、パーフルオロオキシエチレン、パーフルオロオキシプロピレン、パーフルオロオキシブチレン等が挙げられる。

$A^2$  基の具体例としては、以下に示す例が挙げられる。なお、以下の具体例中には、それぞれの構造異性の基に相当する基も含まれる。

$CF_3 (CF_2)_4 OCF (CF_3)_-$ 、

$F [CF (CF_3) CF_2 O]_u CF (CF_3) CF_2 CF_2-$  (uは1以上の整数)、

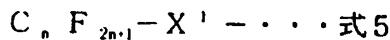
$F [CF (CF_3) CF_2 O]_r CF (CF_3)_-$  (rは1以上の整数)、

$F (CF_2 CF_2 CF_2 O)_v CF_2 CF_2-$  (vは1以上の整数)、

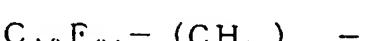
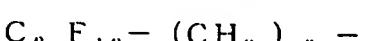
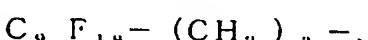
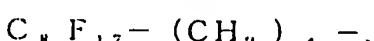
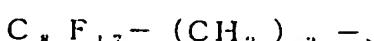
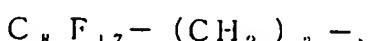
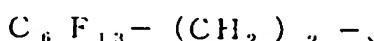
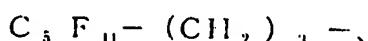
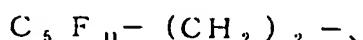
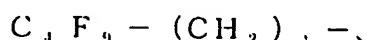
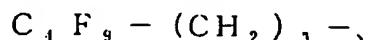
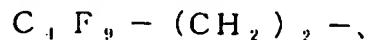
$F (CF_2 CF_2 O)_w CF_2 CF_2-$  (wは1以上の整数)。

また、式2～4中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  および $X^5$  はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を示す。該2価の炭化水素基としては、アルキレン基が好ましく、直鎖、分岐のいずれの構造であってもよいが、本発明においては $- (CH_2)_p -$  (ここで、pは1～10の整数、好ましくは2～4の整数である) で表される直鎖のアルキレン基が好ましい。分岐の構造である場合には、分岐部分の炭素原子数が1～3程度の短鎖のものが好ましい。

本発明において、上記式2は、好ましくは下式5で表される。ただし式5中、nは4～18の整数、好ましくは6～12の整数であり、X<sup>1</sup>は上記で定義したとおりであり、直鎖のアルキレン基が好ましい。



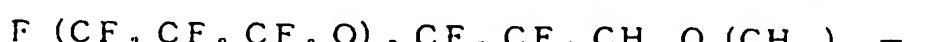
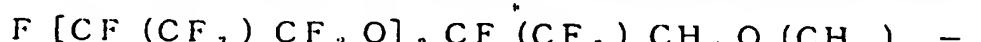
以下に式5の具体例を例示的に挙げるが、これらに限定されるものでない。



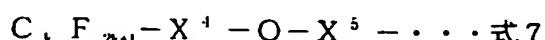
また本発明において、上記式3は、好ましくは下式6で表される。ただし式6中、mは1～10の整数、好ましくは1～5の整数であり、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>はそれぞれ上記で定義したとおりであり、直鎖のアルキレン基が好ましい。



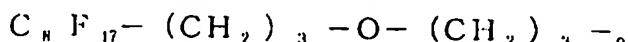
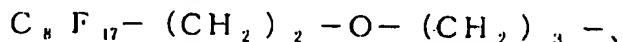
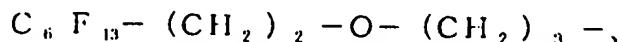
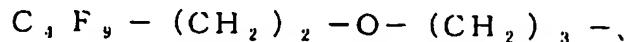
以下に式6の具体例を例示的に挙げるが、これらに限定されるものでない。



また本発明において、上記式4は、好ましくは下式7で表される。ただし式7中、kは1～18の整数、好ましくは4～12の整数であり、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>はそれぞれ上記で定義したとおりである。



以下に式7の具体例を例示的に挙げるが、これらに限定されるものでない。



上記式1中、aは1以上の整数であり、5～500が好ましく、特には15～30が好ましい。bは0以上の整数であり、5～1000が好ましく、特には25～40が好ましい。bが0である場合は、式1で表される化合物の(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)SiO<sub>2.5</sub>単位が存在しないことを意味する。a/bはフッ素含有量によって適宜変更され得るが、好ましくは1/0.5～1/9であり、特には1/1～1/3が好ましい。また、10≤(a+b)≤70が好ましく、特には20≤(a+b)≤40が好ましい。

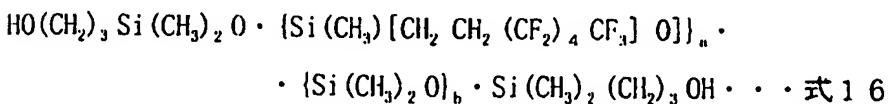
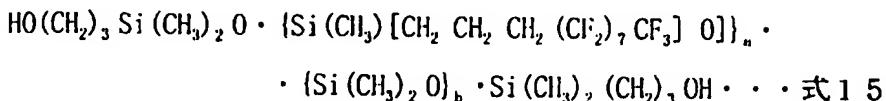
なお、本発明の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物は常温でオイルであるのが好ましいため、その分子量は1×10<sup>3</sup>～1×10<sup>6</sup>程度が好ましく、より好ましくは5×10<sup>3</sup>～15×10<sup>3</sup>である。

また式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物中のフッ素含有量は15～90重量%が好ましく、より好ましくは15～70重量%である。

また、本発明の式1の含フッ素有機ケイ素化合物の表記は、ブロック重合体、ランダム重合体のいずれの場合も含むものとする。他の化合物の表記についても同じである。

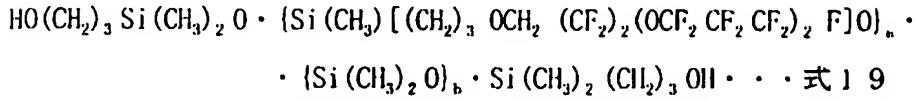
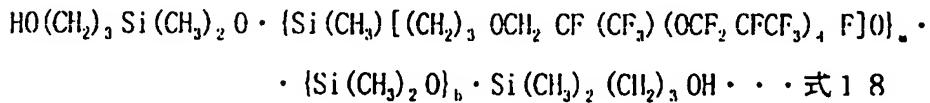
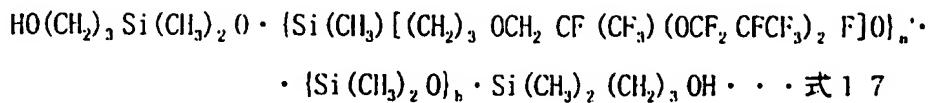
本発明の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものでない。

(i) 式2で表される基を含む例 (aは1以上の整数であり、10～50の整数が好ましく；bは0以上の整数であり、20～60の整数が好ましい。) :

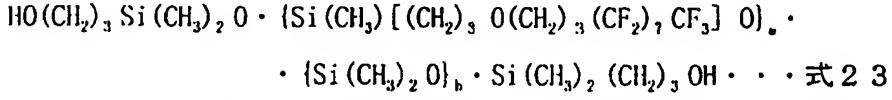
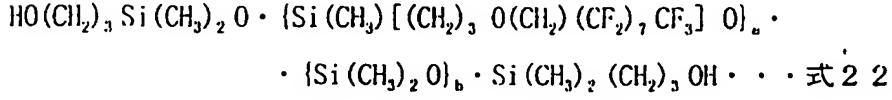
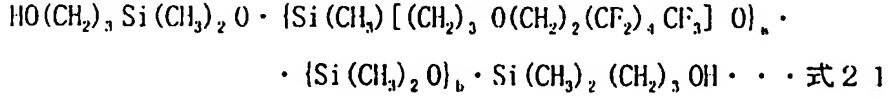
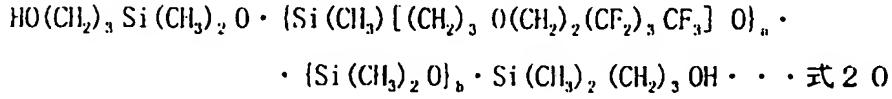


(ii) 式3で表される基を含む例 (aは1以上の整数であり、10～50の整数

が好ましく；bは0以上の整数であり、20～60の整数が好ましい。)：



(iii) 式4で表される基を含む例(aは1以上の整数であり10～50の整数が好ましく、bは0以上の整数であり20～60の整数が好ましい。)：

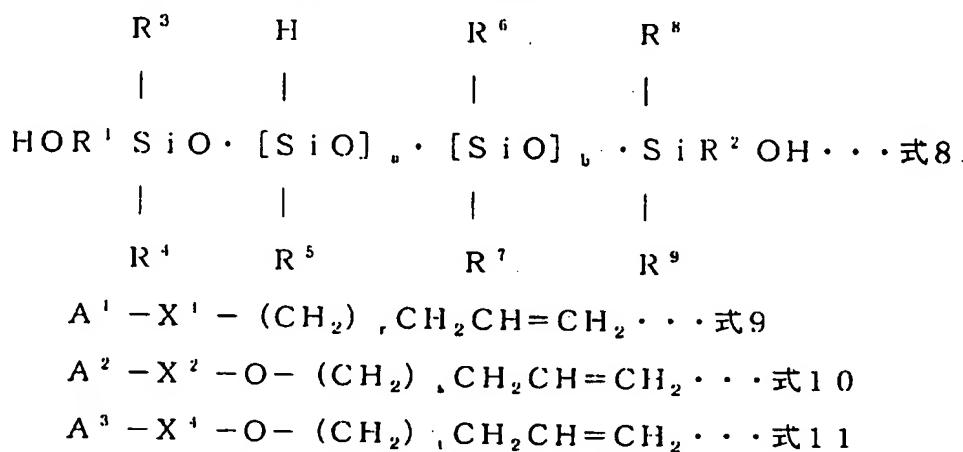


本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、上記式2～4から選ばれる少なくとも1種の1価のポリフルオロ炭化水素基、好ましくは式5～7から選ばれる少なくとも1種の1価のポリフルオロ炭化水素基が、ケイ素原子に結合していることを特徴とする。

本発明の上記式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物は、おもに以下の2つの合成方法によって合成することができる。すなわち、式8で表されるH-Si基含有有機ケイ素化合物に、式9～11で表される含フッ素不飽和化合物の中から選ばれるいずれか1種以上を遷移金属触媒の存在下に付加する方法（「ヒドロシリレーション」；合成方法1）と、式13で表される含フッ素環状体を、必要に応じて式14で表される環状シロキサンとともに、式12の化合物の存在下にトリフルオロメタンスルホン酸等の酸触媒を用いて開環重合する方法（合成方法2）である。

まず合成方法1では、下式8で表されるH-Si基含有有機ケイ素化合物（以下、「ヒドロシリコーン化合物」と記す。）に、下式9、10および11で表される含フッ素不飽和化合物の中から選ばれる1種以上を付加することにより、X<sup>1</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>5</sup>が-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-（ここで、qは3～10の整数である。）である場合の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物が製造される。

なお、式8～10における各置換基の定義は、上記式1～7において説明した各置換基の定義とそれぞれ同じ意味を有し、r、s、tはそれぞれ0～7の整数を示す。r、s、tはそれぞれ0である場合が好ましい。



合成方法1において、式9～11の含フッ素不飽和化合物を式8で表される化合物のH-Si部分に付加させることができる。式9～11の化合物は、それぞれを1種以上用いることができる。2種以上を用いる場合は、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>部分が炭素原子数の異なる基であるのが好ましい。

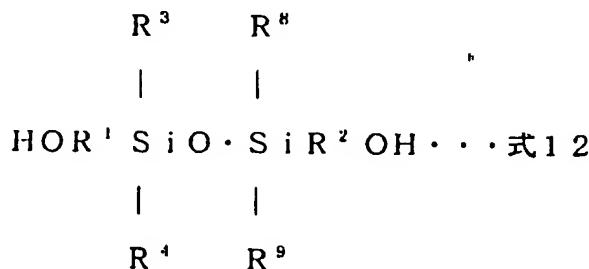
ヒドロシリレーションは、溶媒の存在下に実施しても、実質的に溶媒を存在させずに実施してもよく、溶媒を存在させずに実施するのが好ましい。溶媒を存在させない場合、反応系中に含まれる溶媒量は0である（全く含まない）のが好ましいが、反応に用いる試薬の調製に用いる溶媒量、例えば、触媒を溶解させるための溶媒量程度のごく少量であれば問題はなく、反応系中の溶媒量を1重量%以下程度、好ましくは0～0.1重量%以下とするのがよい。このように実質的に無溶媒下で反応を行わせることにより、生成物である本発明の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物中に溶媒が残留するおそれがなく、高品質の生成物が得られるという利点がある。また、反応後の後処理も簡単で容易である。

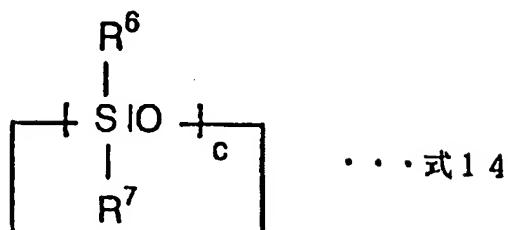
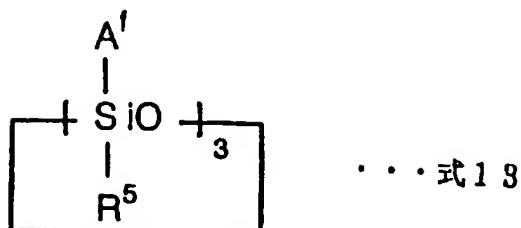
ヒドロシリレーションは、触媒を存在させるのが好ましい。触媒としては、遷移金属を含む触媒が好ましく、白金、ロジウム、コバルトを含む触媒が特に好ましい。反応温度は、通常の場合、70～100°C程度が好ましい。反応時間は用いる化合物によって適宜変更することができ、通常0.5～10時間程度であるが、本発明の場合、短時間であっても反応が進行し得るため、0.5～5時間が好ましい。触媒の量は、通常、反応系中に1～10 ppm程度であるが、本発明では触媒量を少なくした場合でも短時間で反応が進行し得るため0.01～1.0 ppm程度が好ましい。

ヒドロシリレーションにおける式9～11で表される含フッ素不飽和化合物の量は、式8で表されるヒドロシリコーン化合物中のケイ素原子に結合した水素原子の1当量に対して、1当量以上とする条件で実施するのが好ましく、特には1.1～2当量とするのが好ましい。

合成方法1により製造された式1で表される化合物は、原料や副生成物に由来する揮発性の環状シロキサンを含むおそれがなく、さらに溶媒を用いずに製造した化合物は残留溶媒による悪影響を心配する必要もないため特に好ましい。

本発明の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物は、開環重合法（合成方法2）によっても合成することができる。例えば、下式12で表される化合物の存在下に、下式13で表される含フッ素環状トリシロキサンと、さらに必要に応じて下式14で表される環状ポリシロキサンとを開環重合することによって合成することができる。ただし、下式において、A'、R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>は前記と同じ意味を示し、cは3以上の整数を示し、4が好ましい。





式12で表される化合物に対する式13および式14の量は、目的物である式1で表される化合物の構造により適宜変更される。通常は、式12で表される化合物の1モルに対して、式13で表される化合物を  $(a+b)/10 \sim (a+b)/1500$  モル用いるのが好ましく、特には  $(a+b)/40 \sim (a+b)/70$  モル ( $a$ 、 $b$ は式1における $a$ 、 $b$ と同じ意味を示す) を用いるのが好ましい。

開環重合においては重合触媒を存在させるのが好ましい。重合触媒としては、開環重合に用いられる公知の酸触媒およびアルカリ触媒が任意に用いられる。

酸触媒としては、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。

アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。

これらの触媒は、開環重合の後に中和され、ろ過等によって取り除かれる。この中和は、酸性触媒を用いた場合には塩基性物質を添加することにより、アルカリ触媒を用いた場合には酸性化合物を添加することにより、それぞれ行うことができる。

重合触媒の量は、式12で表される化合物、式13で表される化合物、および場合により式14で表される化合物を加えた総重量に対して  $1 \sim 10000 \text{ ppm}$  が好ましく、特には  $1 \sim 100 \text{ ppm}$  が好ましい。

重合温度は  $20 \sim 200^\circ\text{C}$  が好ましく、特には  $40 \sim 150^\circ\text{C}$  が好ましい。また、重合時間は  $0.5 \sim 10$  時間が好ましい。

開環重合法により製造される式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物としては、式1中、 $X^1$ 、 $X^3$ 、および $X^5$ がそれぞれ $-CH_2-$ または $-CH_2CH_2-$ である化合物が好ましく、特に $-CH_2CH_2$ である化合物が好ましい。

本発明の含フッ素シリコーン化合物の用途は特に限定されないが、機能性油や樹脂やゴム等に添加することによって、表面張力や屈折率を低くしたり、電気絶縁性、離型性、撥水性、消泡性、耐油性、耐溶剤性、潤滑性、耐熱性を付与できる。樹脂に添加する場合、含フッ素シリコーン化合物の末端水酸基と反応性の基を有する樹脂を選択すると、含フッ素シリコーン化合物が樹脂中からブリードアウトを防止する効果がより高くなる利点がある。また本発明の含フッ素シリコーン化合物は、空気中に水分が存在しても、末端水酸基が部分加水分解縮合するおそれがないために、使用環境や保存時の条件等が制限されない利点もある。

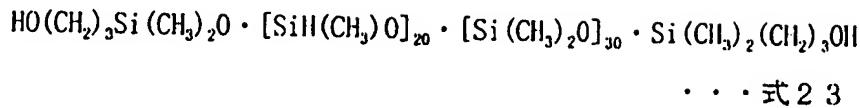
さらに、本発明の式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物は、コピーロール用防汚オイル、冷凍機油・真空ポンプ油等の各種潤滑油、トランクション油、ブレーキ油、カップリング油等の各種作動油、自動車や航空機の計器類、プレイヤーのピックアップ等の防振油、ダッシュポットやショックアブソーバ等のダンパ油、感熱転写記録受像体、磁気記録媒体、磁気ヘッド、含浸軸受け等の潤滑剤、剥離剤、剥離剤、複写機、プリンターのロール組成物またはその表面コート剤、シャンプー、リンス、各種メーキャップ化粧料等への配合剤、各種粉体の処理剤、撥水・撥油剤、深色加工剤、繊維への潤滑付与剤、変圧器油、コンデンサー油、ケーブル油等の絶縁油、レベリング剤、ブロッキング防止剤、色むら防止剤、ゆず肌防止剤等としてのプラスチック・塗料等へのポリマー材料への添加剤、ゴム・樹脂の可塑剤、改質剤、消泡剤、グリース・コンパウンドの基油、整泡剤、ワックスへの配合油、トナー処理剤、オイルシール剤、防錆剤、耐電防止剤、疊止め剤、医薬品への添加剤、つや出し剤等として有用な化合物である。このように、化粧料、消泡剤、界面活性剤、撥水・撥油剤等の様々な分野において有用である。

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されない。

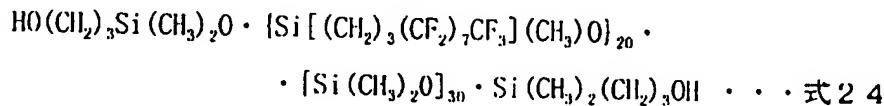
#### [実施例1]

攪拌器、温度計を備えた200ccの4つ口フラスコを、充分に窒素置換し、

式23で表される化合物を100g入れた。



温度を90°Cに昇温した後、滴下ロートからCF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の260gを滴下した。反応の進行とともに、内温の10°C程度の上昇が観察された。4時間後にモノマーの消失を確認し、反応を停止した。活性炭0.5gを入れ室温で1時間攪拌後、濾過し、透明なオイルを得た。IRによりSi-Hの吸収の消失を確認した。得られた生成物をNMRにより分析した結果、次式に示す構造であることを確認した。

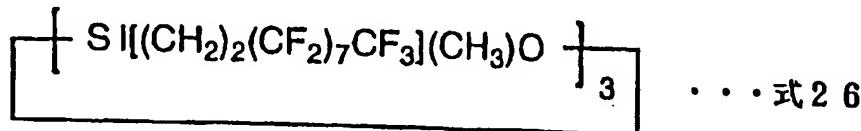
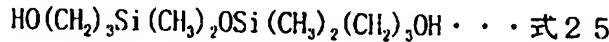


<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS) δ (ppm) : 0.00 (s, CH<sub>3</sub>)、0.40~0.92 (m, Si-CH<sub>2</sub>)、1.61 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、1.35~2.40 (m, Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)、3.53 (t, CH<sub>2</sub>OH)。

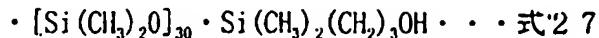
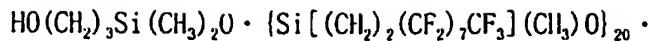
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>、CFCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : -81.7 (CF<sub>3</sub>)、-115.1 (CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、-126.9 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、-122.5~-124.1 (CF<sub>2</sub>)

### [実施例2]

攪拌器、温度計を備えた100ccの3つロフラスコを、充分に窒素置換し、下式25で表される化合物を3.26g、下式26で表される化合物を40g入れた。



さらにキシレン30gを入れた後、50°Cに昇温した。昇温後、トリフルオロメタンスルホン酸40mgを入れた。5時間後ガスクロマトグラフィーによりモノマーの消失が確認されたので、NaHCO<sub>3</sub> 0.4gを入れ反応を停止した。1時間攪拌後、濾過し、透明なオイルを得た。得られた生成物をNMR、IRにより分析した結果、下式27に示す構造であることを確認した。

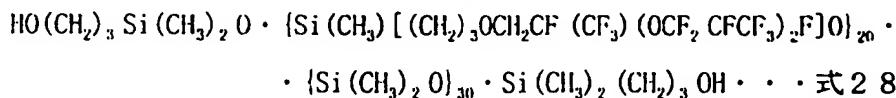


<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ (ppm) : 0.00 (s, CH<sub>3</sub>)、0.40 ~ 0.92 (m, Si-CH<sub>2</sub>)、1.61 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、1.35 ~ 2.40 (Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)、3.53 (t, CH<sub>2</sub>OH)。

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl) δ (ppm) : -81.7 (CF<sub>3</sub>)、-115.1 (CF<sub>2</sub>) CF<sub>3</sub>)、-126.9 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、-122.5 ~ -124.1 (CF<sub>2</sub>)

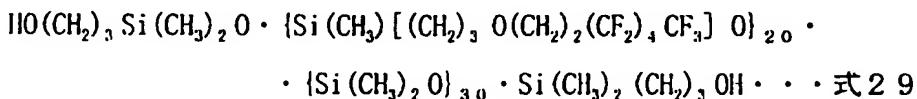
[実施例3]

実施例1のCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の代りに、F[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の295gを滴下し、下式28で表される透明なオイルを得た。IRによりSi-Hの吸収の消失を確認し、さらにNMRにより下式28で表される構造であることを確認した。



[実施例4]

実施例1のCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の代りに、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の200gを滴下し、下式29で表される透明なオイルを得た。IRによりSi-Hの吸収の消失を確認し、さらにNMRにより下式29で表される構造であることを確認した。



[合成例] トリアルコキシシリル基を含むビニル系共重合体の合成例

メチルメタクリレート60g、n-ブチルメタクリレート20g、およびCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の10gをキシレン67gに溶解し、ベンゾイルパーオキサイド0.5gを加え、攪拌下に90 ~ 100°Cで6時間保ち反応させて、トリアルコキシシリル基を含むビニル系共重合体(以下、ビニル系共重合体と記す。)とキシレンとの組成物を得た。反応終了後、反応粗液をガスクロマトグラフィーで分析し、原料のピークが消失していることを確認した。

## [実施例 5]

合成例で得たビニル系共重合体を含む組成物 100 重量部（ビニル系共重合体の濃度 50 重量%）に実施例 1 で得た式 24 で表される化合物 4 重量部を入れ、充分に混合した。次にこれを、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム表面に厚さが 50  $\mu$ m になるように塗布し、200°C で 30 分間加熱して、P E T 表面に塗膜を形成させた。この塗膜表面に油性のフェルトペン（黒）で線を引き、5 分後にペーパーで拭き取ったところ、全く跡は残らなかった。

また、該塗膜を 6 ヶ月間放置して同様に油性のフェルトペン（黒）で線を引き、5 分後にペーパーで拭き取ったところ、全く跡は残らなかった。

## [比較例 1]

実施例 5 における式 24 で表される化合物を入れないで、同様に塗膜を形成させた。この塗膜表面に油性のフェルトペン（黒）で線を引き、5 分後にペーパーで拭き取ったところ、跡はそっくり残ったままであった。

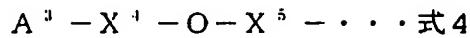
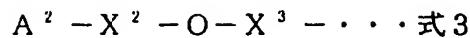
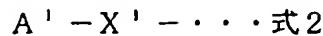
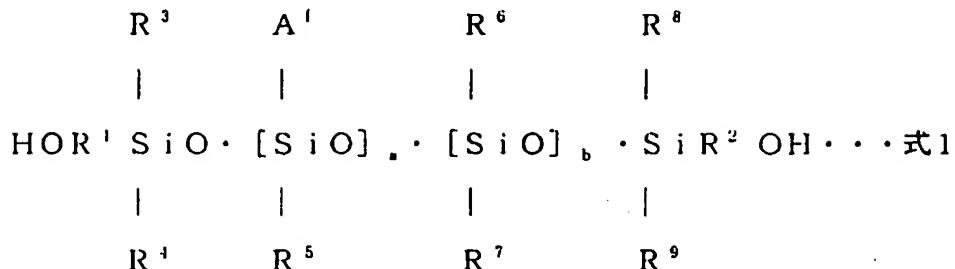
産業上の利用の可能性

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、機能性油や樹脂やゴム等に添加することによって、表面張力や屈折率を低くしたり、電気絶縁性、離型性、撥水性、消泡性、耐油性、耐溶剤性、潤滑性、耐熱性を付与することができ、撥水・撥油性、防汚性、離型性等の性能を要求される種々の工業材料およびそれらの原料として有用である。

また本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、分子の両末端に特定の結合基を介して S i 基と結合してなる水酸基を有するので、樹脂等に添加された場合、該化合物のもつ性質の持続的付与が可能となる。すなわち樹脂に添加する場合、樹脂が含フッ素シリコーン化合物の末端水酸基と反応性の基を有するものを選択すると、含フッ素シリコーン化合物が樹脂中からブリードアウトするのを防ぐことができる利点がある。特にヒドロシリレーションにより合成される含フッ素シリコーン化合物は、未反応の低分子化合物が残留するおそれがないため、樹脂中からのブリードアウトを防ぐには有利である。また本発明の含フッ素シリコーン化合物は、空気中に水分が存在しても、末端水酸基が部分加水分解縮合するおそれがないために、使用環境や保存時の条件等が制限されない利点もある。

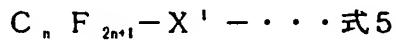
請求の範囲

1. 下式1で表される含フッ素有機ケイ素化合物。



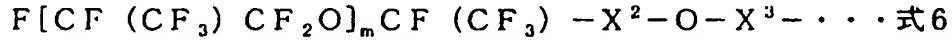
(式1中、 $A^1$ は式2、3および4で表される1価のポリフルオロ炭化水素基含有有機基の中から選ばれる1種以上であり〔ただし、式2～4中、 $A^1$ は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し； $A^2$ はエーテル性の酸素原子を含む1価のポリフルオロ炭化水素基を表し； $A^3$ は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し； $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ および $X^5$ はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表す。〕； $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に2価の有機基を表し； $R^3$ ～ $R^9$ はそれぞれ独立に1価の有機基を表し； $a$ は1以上の整数であり、 $b$ は0以上の整数である。〕

2. 式2が下式5で表される、請求項1の含フッ素有機ケイ素化合物。



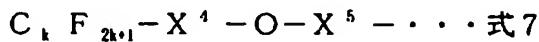
(式5中、 $n$ は4～18の整数であり、 $X^1$ は2価の炭化水素基を表す。)

3. 式3が下式6で表される、請求項1または2の含フッ素有機ケイ素化合物。



(式6中、 $m$ は1～10の整数であり； $X^2$ 、 $X^3$ はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表す。)

4. 式4が下式7で表される、請求項1～3のいずれか1項の含フッ素有機ケイ素化合物。

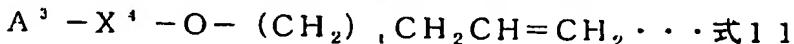
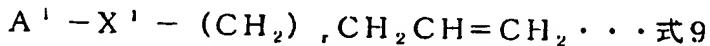
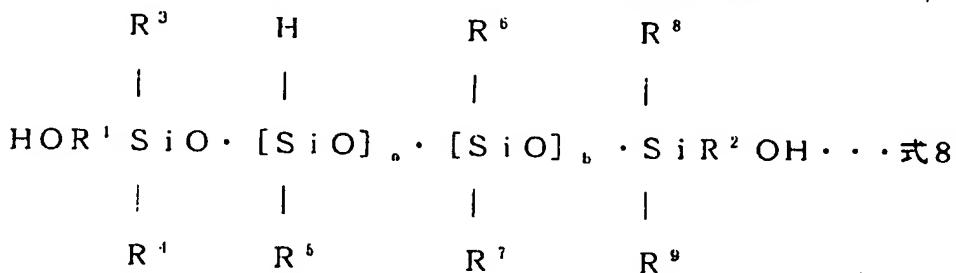


(式7中、 $k$ は1～18の整数であり； $X^4$ 、 $X^5$ はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表す。)

5.  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  および  $X^5$  がそれぞれ独立に  $-(CH_2)_p-$  (ここで、p は 1 ～ 10 の整数である) で表される 2 倍の炭化水素基である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項の含フッ素有機ケイ素化合物。

6.  $X^1$ 、 $X^3$  および  $X^5$  がそれぞれ独立に  $-(CH_2)_q-$  (ここで、q は 3 ～ 10 の整数である) で表される 2 倍の炭化水素基である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項の含フッ素有機ケイ素化合物。

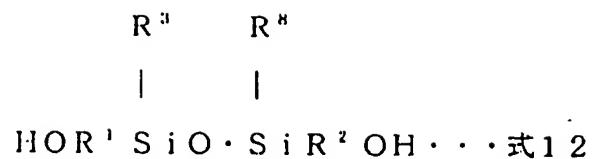
7. 下式 8 で表される  $H-Si$  基含有有機ケイ素化合物に、下式 9、10 および 11 で表される含フッ素不飽和化合物の中から選ばれる 1 種以上を付加することからなる、請求項 6 の含フッ素有機ケイ素化合物の製造方法。



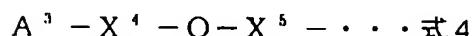
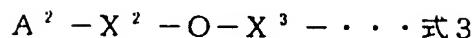
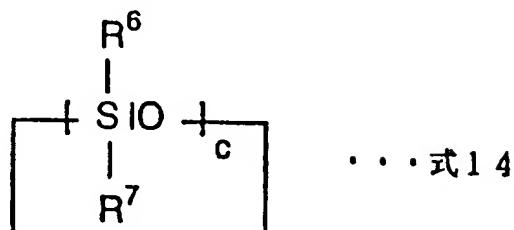
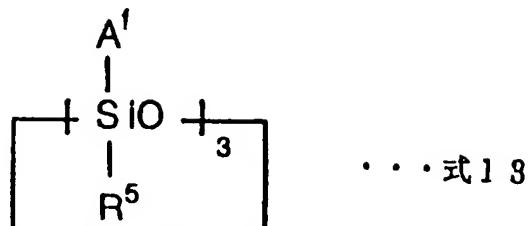
(式 8 中、 $R^3$  ～  $R^9$  はそれぞれ独立に 1 倍の有機基を表し；a は 1 以上の整数であり、b は 0 以上の整数である。)

(式 9 ～ 11 中、 $A^1$  は 1 倍のポリフルオロ炭化水素基を表し； $A^2$  はエーテル性の酸素原子を含む 1 倍のポリフルオロ炭化水素基を表し； $A^3$  は 1 倍のポリフルオロ炭化水素基を表し； $X^1$ 、 $X^2$  および  $X^4$  はそれぞれ独立に 2 倍の炭化水素基を表し；r、s、t はそれぞれ独立に 0 ～ 7 の整数を表す。)

8. 下式 12 で表される化合物の存在下に、下式 13 で表される含フッ素環状体を、必要に応じて下式 14 で表される炭化水素系環状体とともに、開環重合することからなる、請求項 1 の含フッ素有機ケイ素有機化合物の製造方法。



R<sup>4</sup>      R<sup>9</sup>



[式12～14中、R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を表し；A'は式2、3および4で表されるポリフルオロ炭化水素基含有有機基の中から選ばれる1種以上を表し（ただし、式2～4中、A<sup>1</sup>は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；A<sup>2</sup>はエーテル性の酸素原子を含む1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；A<sup>3</sup>は1価のポリフルオロ炭化水素基を表し；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表す。）；cは3以上の整数である。]

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/02449

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl<sup>6</sup> C08G77/16, 77/24, 77/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08G77/16, 77/24, 77/46, 77/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-94485, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), May 27, 1985 (27. 05. 85), Claim; page 3, upper right column (Family: none)	1, 5
X	JP, 60-94486, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), May 27, 1985 (27. 05. 85), Claim; page 3, lower left column (Family: none)	1, 5
A	JP, 60-94485, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), May 27, 1985 (27. 05. 85), Claim; page 3, upper right column (Family: none)	2-4, 6-8
A	JP, 60-94486, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), May 27, 1985 (27. 05. 85), Claim; page 3, lower left column (Family: none)	2-4, 6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 22, 1997 (22. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

October 7, 1997 (07. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G 77/16, 77/24, 77/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G 77/16, 77/24, 77/46, 77/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-94485, A (大日本印刷株式会社) 27.5月, 1985 (27.05.85), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1, 5
X	JP, 60-94486, A (大日本印刷株式会社) 27.5月, 1985 (27.05.85), 特許請求の範囲, 第3頁左下欄 (ファミリーなし)	1, 5
A	JP, 60-94485, A (大日本印刷株式会社) 27.5月, 1985 (27.05.85), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄 (ファミリーなし)	2-4, 6-8
A	JP, 60-94486, A (大日本印刷株式会社) 27.5月, 1985 (27.05.85), 特許請求の範囲, 第3頁左下欄 (ファミリーなし)	2-4, 6-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.09.97

国際調査報告の発送日

07.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J 7729

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

